

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000080561 A**

(43) Date of publication of application: **21.03.00**

(54) **SPINNING OIL AGENT FOR SYNTHETIC FIBER**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a spinning oil agent for a synthetic fiber, not generating a tar or scum in both types of false twisting processes of a hot plate contact heating method and a non-contact heating method using a radiation-heating type high temperature heater.

**SOLUTION:** This spinning oil agent consists of (A) a polyether-based lubricant and (B) a surfactant, and its surface tension (T: mN/m) at 100°C and heated residue rate (Re: wt.%) at 500°C are prescribed by the formulae (1) to (3). Formula (1):  $Re \geq 25.5 - 0.25T$ . Formula (2):  $102T \geq 222$ . Formula (3):  $02Re \geq 21$ .

**COPYRIGHT:** (C)2000,JPO

(51) Int. Cl

**D06M 13/165**  
**D06M 13/08**

(21) Application number: **11048939**

(22) Date of filing: **25.02.99**

(30) Priority: **25.02.98 JP 10062325**  
**09.06.98 JP 10178031**  
**01.07.98 JP 10202776**

(71) Applicant: **SANYO CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **SAKAI NAOSUKE**  
**YOSHIDA HIROSHI**  
**KATO MASAHIRO**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-80561

(P2000-80561A)

(43)公開日 平成12年3月21日(2000.3.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

D 0 6 M 13/165

13/08

識別記号

F I

D 0 6 M 13/165

13/08

テーマコード(参考)

審査請求 有 請求項の数17 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願平11-48939

(22)出願日 平成11年2月25日(1999.2.25)

(31)優先権主張番号 特願平10-62325

(32)優先日 平成10年2月25日(1998.2.25)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平10-178031

(32)優先日 平成10年6月9日(1998.6.9)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平10-202776

(32)優先日 平成10年7月1日(1998.7.1)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72)発明者 堺 修介

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72)発明者 吉田 宏

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72)発明者 加藤 政浩

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 合成繊維用紡糸油剤

(57)【要約】

【課題】 熱板接触加熱式および輻射熱式高温ヒーターによる非接触加熱方式の何れのタイプの仮燃加工においてもタールやスカムの発生しない合成繊維用紡糸油剤を提供する。

【解決手段】 ポリエーテル系潤滑剤(A)と界面活性剤(B)からなり、100℃における表面張力(T:mN/m)と500℃における加熱残渣率(Re:重量%)が式(1)~(3)で規定される合成繊維用紡糸油剤。

$$Re \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテル系潤滑剤（A）と界面活性剤（B）からなり、100℃における表面張力（T：mN/m）と500℃における加熱残渣率（Re：重量％）が式（1）～（3）で規定される合成繊維用紡糸油剤。

$$Re \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

【請求項2】 TとReが式（4）～（6）で規定される請求項1記載の合成繊維用紡糸油剤。

$$Re \leq 3.8 - 0.20T \quad (4)$$

$$10 \leq T \leq 19 \quad (5)$$

$$0 \leq Re \leq 0.7 \quad (6)$$

【請求項3】 （B）が100℃における表面張力を22mN/m以下にする界面活性剤（B1）とその他の界面活性剤（B2）とからなる請求項1または2記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項4】 （A）のSP値と（B1）のSP値の差が2.5以内である請求項3記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項5】 25℃の表面張力と100℃の表面張力の差が7mN/m以上である請求項1～4のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項6】 傾斜角50度、温度220℃の傾斜金属板上での油剤拡張幅が10mm以下である請求項1～5のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項7】 （B1）がパーフルオロアルキル基を有する化合物である請求項3～6のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項8】 （B1）中のフッ素含量が5～40重量

％である請求項7記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項9】 （B1）がさらにポリオキシアルキレン鎖を有する化合物である請求項7または8記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項10】 （B1）のポリオキシアルキレン鎖部分の重量割合が30～90重量％である請求項9記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項11】 （B1）が側鎖にパーフルオロアルキル基を有する化合物である請求項7～10のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項12】 （B1）が重量平均分子量5000～500000のオリゴマーまたはポリマーである請求項3～11のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

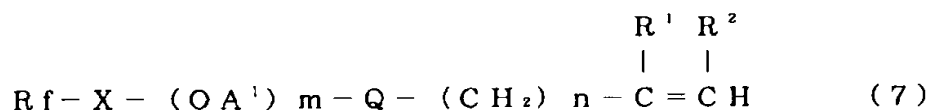
【請求項13】 （B1）がパーフルオロアルキル基を有するモノマーを必須構成単位とするものであり、当該モノマーをビニル付加重合（B1-1）、重縮合（B1-2）、重付加（B1-3）及び開環重合（B1-4）から選ばれる重合形式によって重合させて得られるオリゴマーまたはポリマーである請求項12記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項14】 （B1-1）がパーフルオロアルキル基を有するビニル系モノマー（b1）およびポリオキシアルキレン鎖を有するビニル系モノマー（b2）を必須構成単位とするビニル系オリゴマーまたはポリマーである請求項13記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項15】 （b1）が下記一般式（7）で表わされる化合物である請求項14記載の合成繊維用紡糸油剤。

一般式

【化1】



Rf：炭素数3～18のパーフルオロアルキル基

A<sup>1</sup>：炭素数2～4のアルキレン基

m：0または1～20の整数

n：0または1の整数

R<sup>1</sup>：水素原子またはメチル基

R<sup>2</sup>：水素原子またはメチル基

X：-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>- 又は -CONR<sup>4</sup>-A<sup>2</sup>-

q：0または1～4の整数

A<sup>2</sup>：炭素数1～8のアルキレン基

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>：水素原子または炭素数1～8のアルキル基

Q：-OCO-, -O- 又は -NHCO-

【請求項16】 （b2）が下記一般式（8）で表わされる化合物である請求項14または15記載の合成繊維用紡糸油剤。

一般式

【化2】



R<sup>5</sup>：水素原子または炭素数1～12のアルキル基もしくはアシル基

A<sup>3</sup>：炭素数2～4のアルキレン基

p：1～200の整数

Z :  $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$  又は  $-\text{NHCO}-$

r : 0 または 1 ~ 12 の整数

R<sup>6</sup> : 水素原子またはメチル基

R<sup>7</sup> : 水素原子またはメチル基

【請求項17】 一般式(8)において、pが2~20の整数であり、ポリオキシアルキレン鎖 $-(\text{OA})^3$  p-がオキシエチレン基およびオキシプロピレン基からなる請求項16記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項18】 (b2)の重量平均分子量が300~8,000である請求項14~17のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項19】 (B1)が構成単位として(b1)を10~70モル%、(b2)を10~50モル%含有するものである請求項14~18のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項20】 (B1)の含量が油剤全体の合計重量に対して、0.001~0.1重量%である請求項3~19のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項21】 POY-DTY用である請求項1~20のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項22】 請求項1~21のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤を熱可塑性合成繊維に適用し、仮燃加工を行う熱可塑性合成繊維の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、合成繊維用紡糸油剤に関する。更に詳しくは仮燃加工に供される熱可塑性合成繊維に適した紡糸油剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、仮燃加工に供される繊維の紡糸油剤としては、熱板でのタール発生を極力抑える目的でポリエーテル系潤滑剤をベースとした油剤が使用されているが、近年の加工速度の高速化に伴い、ますますタールやスカムの少ない油剤が所望されている。これに対して、油剤およびポリエステルのオリゴマーやポリマー層が熱板上へ脱落し熱劣化することを防ぐ目的から、ポリアルキレンオキサイド変性ポリシロキサンを少量配合した油剤(特公昭63-57548号公報など)や特定の熱分解挙動を示すパーフルオロ基含有化合物を含有する油剤(特公昭62-44072号公報)などが提案されている。しかし前者は、最近実用化されてきた輻射熱式高温ヒーターを用いた高速での仮燃加工においては、ヒーター温度が400℃以上となるため、熱分解によってシリカがヒーター内のガイドに固着し、毛羽や糸切れが多くなる問題が指摘されている。また後者は熱板上に脱落した油剤が一定温度以上で分解して始めて効果を呈するものであり、比較的多量のパーフルオロアルキル基含有化合物を必要とするため、油剤コストが大幅に上昇する上、パーフルオロ基含有化合物による糸道の汚染や、分解に伴うガスの発生による機械の損耗などが懸念

され実用的でない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 前述の現状から、熱板接触加熱方式および輻射熱式高温ヒーターによる非接触加熱方式の何れのタイプの仮燃加工においてもタールやスカムの発生しない油剤が強く求められている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題の解決を目的に鋭意検討した結果、特定の物理特性に調整した油剤で処理した繊維が、熱板接触加熱式の仮燃加工で著しくタール生成が抑制されるとともに、輻射熱式高温ヒーターによる高速仮燃加工でも殆どスカム発生が無いことを見出し本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、ポリエーテル系潤滑剤(A)と界面活性剤(B)からなり、100℃における表面張力(T:mN/m)と500℃における加熱残渣率(Re:重量%)が式(1)~(3)で規定される合成繊維用紡糸油剤である。

$$\text{Re} \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq \text{Re} \leq 1 \quad (3)$$

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明の合成繊維用紡糸油剤は、1種以上のポリエーテル系潤滑剤(A)と1種以上の界面活性剤(B)からなる。本発明においてポリエーテル系潤滑剤(A)としては、分子内に1個以上のヒドロキシル基を有する化合物に炭素数2~4のアルキレンオキシドを(共)重合した化合物およびそれらから誘導される1種以上の化合物があげられる。

【0007】 分子内に1個以上のヒドロキシル基を有する化合物としては、脂肪族および芳香族のアルコール、脂環式アルコール、フェノール類などがあげられる。脂肪族のアルコールとしては、炭素数1~30の天然又は合成の直鎖または分岐、飽和または不飽和の1価アルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、イソアミルアルコール、オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、デシルアルコール、イソデシルアルコール、ラウリルアルコール、イソトリデシルアルコール、炭素数12, 14の二級アルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、イソセチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコールなど)、2価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコールなど)および3~8価またはそれ以上のアルコール(グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトールなど)が挙げられる。芳香族のアルコールとしてはベンジルアルコールなど、脂環式アルコールとしてはシクロヘキサノールなどがあげられる。またフェノール類としてはアルキルフェノール(オ

クチルフェノール、ノニルフェノールなど)、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)などがあげられる。

【0008】炭素数2~4のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド(以下EOと略記)、1,2プロピレンオキシド(以下POと略記)、1,2ブチレンオキシド(以下BOと略記)及びテトラヒドロフランなどがあげられる。

【0009】EOと他のアルキレンオキシドを共重合する場合、EOの含量は通常5~90重量%、好ましくは20~80重量%である。付加様式はランダム付加、ブロック付加のいずれでも良い。

【0010】前記のアルキレンオキシドの(共)重合体から誘導される化合物としては、末端ヒドロキシル基を炭素数1~12のハロゲン化アルキルでアルコキシ化した化合物、炭素数1~12のカルボン酸でアシル化した化合物、また炭素数2~18のジカルボン酸でステル化した化合物、炭素数1~12のジハロゲン化アルカンで二量化した化合物、炭素数4~20(NCOの炭素を除く)の脂肪族、脂環式もしくは芳香族ジイソシアネートでウレタン化した化合物などが挙げられる。

【0011】ポリエーテル系潤滑剤の重量平均分子量(MW)は通常400~20,000であり、好ましくは1,000~15,000である。ポリエーテル系潤滑剤の流動点は40℃以下であり、好ましくは20℃以下である。ポリエーテル系潤滑剤の粘度は100℃で通常5~1,000cstであり、好ましくは10~300cstである。

【0012】ポリエーテル系潤滑剤の具体例としては、例えば[ブタノール(EO/PO)ランダム付加物、EO/PO=50/50重量%、MW=1,800]、

[ラウリルアルコール(PO)(EO)ブロック付加物、EO/PO=40/60重量%、MW=1,400]、[ヘキシレングリコール(EO/PO)ランダム付加物、EO/PO=40/60重量%、MW=4,000]、[[トリメチロールプロパン(PO)(EO)ブロック付加物、EO/PO=20/80重量%、MW=5,000]のジメチルエーテル]、[[ペンタエリスリトール(EO/PO)ランダム付加物、EO/PO=50/50重量%、MW=3,000]のジカプリレート]、[ジ[ブタノール(EO/PO)ランダム付加物、EO/PO=50/50重量%、MW=800]メタン]、[[ブタノール(EO/PO)ランダム付加物、EO/PO=50/50重量%、MW=800]2モルとヘキサメチレンジイソシアネート1モルの反応生成物]などがあげられるがこれらに限定されるものではない。

【0013】本発明において、ポリエーテル系潤滑剤(A)の配合量は油剤の合計重量に対し通常50~99重量%であり、好ましくは60~97重量%である。

【0014】本発明において、界面活性剤(B)の組成

に関しては特に限定はないが、100℃における表面張力を22mN/m以下、好ましくは19mN/m以下にする界面活性剤(B1)を1種以上含有するものが好ましい。かかる表面張力低下能に優れた界面活性剤(B1)としては例えば分子内にフッ素原子やシリコン原子を含有する化合物が適用できる。油剤の外観および上記タール抑制効果の安定性向上の観点から、(A)のSP値(溶解度パラメーター;Fedora法による)と(B1)のSP値の差は2.5以内が好ましく、特に好ましいのは1.5以内である。

【0015】本発明の油剤は、100℃における表面張力(T:mN/m)と500℃における加熱残渣率(Re:重量%)が式(1)~(3)を満たす必要があり、(4)~(6)を満たすことが好ましく、特に下記の式(4)、(5)および(9)を満たすことが好ましい。

$$Re \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

$$Re \leq 3.8 - 0.20T \quad (4)$$

$$10 \leq T \leq 19 \quad (5)$$

$$0 \leq Re \leq 0.7 \quad (6)$$

$$0 \leq Re \leq 0.2 \quad (9)$$

【0016】100℃における表面張力(T:mN/m)及び500℃における加熱残渣率(Re:重量%)は以下の方法により測定することができる。

[100℃における表面張力の測定法] 100℃における表面張力は、試料油剤を100±1℃に調温して内径60mm、深さ15mmのガラス製シャーレに25g採取し、これを自動表面張力計(協和界面科学製、Wilhelmy法)により測定する。

[500℃における加熱残渣率] 重量既知(W1)の白金皿に試料油剤を約10g採取し精秤する(W2)。これを300℃のサンドバス(砂浴)で3時間加熱し、さらに500℃の電気炉で5時間加熱した後、(白金皿+加熱残渣)の重量を精秤(W3)し、下記式より加熱残渣率を算出する。

$$\text{加熱残渣率}[\%] = [(W3 - W1) / (W2 - W1)] \times 100$$

【0017】100℃での表面張力Tが22mN/mを越えると、熱板接触加熱方式による仮燃加工時に、熱板上のタール生成量が多くなる傾向があり、10mN/mを下回ると、均一な油剤処理が困難になる。500℃の加熱残渣率Reが1.0重量%を越えると、熱板接触加熱方式による仮燃加工時に、熱板上のタール生成量が多くなるとともに、輻射熱式高温ヒーターを用いた非接触加熱方式による仮燃加工時に、ヒーター内のスカムの付着量が多くなる傾向がある。また、加熱残渣率Reが上記式(1)で規定された範囲を越えると、熱板接触加熱方式による仮燃加工時に、熱板上のタール生成量が多くなるとともに、輻射熱式高温ヒーターを用いた非接触加

熱方式による仮燃加工時に、ヒーター内のスカムの付着量が多くなる傾向がある。

【0018】本発明の油剤において、25℃における表面張力と100℃における表面張力の差が7mN/m以上のものが好ましく、特に好ましいのは10mN/m以上のものである。25℃における表面張力は、以下の方法により測定することができる。

〔25℃における表面張力の測定法〕25℃における表面張力は、試料油剤を25±1℃に調温して内径60mm、深さ15mmのガラス製シャーレに25g採取し、これを自動表面張力計（協和界面科学製、Wilhelmy法）により測定する。

【0019】本発明の油剤において、下記評価方法による、220℃の傾斜金属板上での油剤拡張幅が、仮燃加工時の熱板上のタール抑制の観点から、15mm以下のものが好ましく、さらに好ましくは10mm以下、特に好ましくは5mm以下である。

【0020】〔油剤拡張幅の評価方法〕表面を金属クロムでメッキ加工した金属板〔表面粗さがISO R1302 およびJIS B 0601で規定される中心線平均粗さ(Rs):1.6μm、最大高さ(Rmax):6.3μm、幅30mm、長さ300mmのもの〕を傾斜角度50度でセットし、表面温度を220℃とし、金属板の上端より10mmの位置へ、試料油剤をマイクロチューブポンプを用いて5mlを等速度で1時間かけて滴下させる。滴下終了後、金属板の滴下位置より100mmおよび200mm下方における油剤の拡張幅（横への広がり）を測定し、その算術平均値を油剤拡張幅とする。

【0021】本発明において、(B1)としては、高温ヒーターでのスカム抑制の観点から、パーフルオロアルキル基（以下Rf基）を有する化合物が好ましい。また、Rf基は、該化合物において側鎖に結合していることが好ましい。(B1)がRf基を有する化合物である場合、該化合物のフッ素含量は好ましくは3～60重量%であり、さらに好ましくは5～40重量%、特に好ま

しくは7～35重量%である。

【0022】Rf基としては、テロメリゼーション法または電解フッ素化法で合成される炭素数3～20の直鎖状のもの（パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロセチル基）、オリゴメリゼーション法で得られる分岐状のものがあげられる。このうち、テロメリゼーション法による炭素数6～14の直鎖状のものが好ましい。

【0023】(B1)がRf基を有する化合物である場合、(A)との相溶性の観点から分子中にさらにポリオキシアルキレン鎖を1種以上有するものが好ましい。該化合物中のポリオキシアルキレン鎖部分の重量割合は、通常20～95重量%、好ましくは30～90重量%である。

【0024】(B1)は、熱板でのタール抑制の観点から、オリゴマーまたはポリマーが好ましく、重量平均分子量(MW)は5000～500000が好ましい。

【0025】該オリゴマーまたはポリマーがRf基を有する場合は、Rf基を有するモノマーを必須構成単位として含有するものであり、当該モノマーをビニル付加重合(B1-1)、重縮合(B1-2)、重付加(B1-3)、開環重合(B1-4)などの重合形式によって得ることができる。

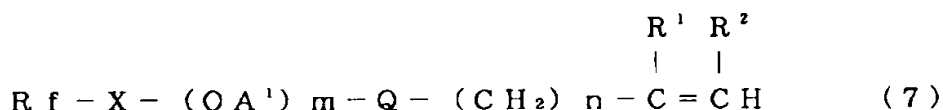
【0026】ビニル付加重合によるオリゴマーまたはポリマー(B1-1)は、パーフルオロ基を有するビニル系モノマー(b1)を必須とし、必要によりポリオキシアルキレン鎖を有するビニル系モノマー(b2)および/またはその他のビニル系モノマー(b3)を(共)重合することにより得られる。好ましくは(b1)及び(b2)を必須とした共重合物である。

【0027】(b1)としては、例えば下記の一般式(7)で表わされる化合物が挙げられる。

一般式

【0028】

【化3】



【0029】Rf：炭素数3～18のパーフルオロアルキル基

A<sup>1</sup>：炭素数2～4のアルキレン基

m：0または1～20の整数

n：0または1の整数

R<sup>1</sup>：水素原子またはメチル基

R<sup>2</sup>：水素原子またはメチル基

X：-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>- 又は -CONR<sup>4</sup>-A<sup>2</sup>-

q：0または1～4の整数

A<sup>2</sup>：炭素数1～8のアルキレン基

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>：水素原子または炭素数1～8のアルキル基

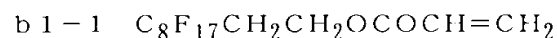
Q：-OCO-, -O- 又は -NHCO-

【0030】一般式(7)においてOA<sup>1</sup>はオキシエチレン、オキシプロピレンおよびオキシブチレンから選ばれる1種以上であり、mが2以上の場合のOA<sup>1</sup>は同一でも異なってもよく(OA<sup>1</sup>)部分はランダム付加でもブロック付加でもよい。Qは-OOCO-, nは0、R<sup>2</sup>は水素原子が好ましく、具体的にはアクリレートおよびメタクリレートが好ましい。またXは、-(C

H<sub>2</sub>) q-および-SO<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>-が好ましく、-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-でqが1~4の整数であるものがさらに好ましい。

【0031】(B1-1)における(b1)の使用比率は通常5~80モル%、好ましくは10~70モル%、さらに好ましくは15~65モル%、特に好ましくは35~65モル%である。

【0032】(b1)の具体例としては下記の化合物などがあげられる。



【0035】R<sup>5</sup> : 水素原子または炭素数1~12のアルキル基もしくはアシル基

A<sup>3</sup> : 炭素数2~4のアルキレン基

p : 1~200の整数

Z : -OCO-, -O- 又は -NHCO-

r : 0または1~12の整数

R<sup>6</sup> : 水素原子またはメチル基

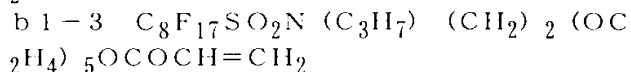
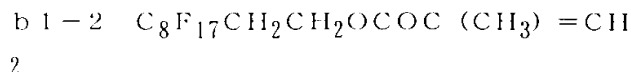
R<sup>7</sup> : 水素原子またはメチル基

【0036】一般式(8)において、OA<sup>3</sup>はオキシエチレン、オキシプロピレンおよびオキシブチレンから選ばれる一種以上であり、pが2以上の場合のOA<sup>3</sup>は同一でも異なってもよいが、好ましいのはオキシエチレン基(EO)とオキシプロピレン基(PO)の組み合わせで、重量比でEO/PO=8/2~2/8が好ましい。またこの場合EOとPOの付加様式はランダム付加でもブロック付加でもよい。

【0037】pは好ましくは10~180であり、特に好ましくは15~150である。

【0038】(b2)の重量平均分子量は300~8,000が好ましい。Zは-OCO-, R<sup>7</sup>は水素原子が好ましく、具体的にはアクリレートおよびメタアクリレートが好ましい。(b2)の使用割合は通常0~60モル%、好ましくは10~50モル%である。

【0039】(B1-1)には必要により他のビニル系モノマーを構成単位として用いることができる。他のビニル系モノマー(b3)としては、アクリル酸エステル(アルキル基の炭素数が1~20のアルキルアクリレート；例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレートなど)；メタクリル酸エステル(アルキル基の炭素数が1~20のアルキルメタクリレート；例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレートなど)；シリコン含有アルコール類と(メタ)アクリル酸とのエステル(シリコン含有アルコール類としては、例えばシリコ

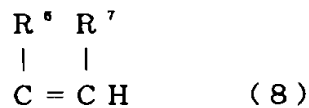


【0033】(b2)としては下記一般式(8)で表わされる化合物が挙げられる。

一般式

【0034】

【化4】



ーンジオール)、硫黄含有アルコール類と(メタ)アクリル酸とのエステル(硫黄含有アルコール類としては、例えばチオグリコール、炭素数4~16のアルキルチオエタノール)、エチレン性モノマー(エチレン、プロピレンなど)；酢酸ビニルなどが挙げられる。(b3)の使用割合は通常、0~80モル%、好ましくは10~70モル%、さらに好ましくは10~50モル%である。

【0040】(B1-1)は上記モノマーを通常のラジカル重合により合成することができ、重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの方法を選択できる。重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過氧化物系開始剤；2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなどの1分子内に2つ以上のパーオキシド基を有する多官能性重合開始剤；ジアリルパーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアリルカーボネートなどの1分子内に1つ以上のパーオキシド基と1つ以上の重合性不飽和基を有する多官能性重合開始剤などが挙げられる。溶液重合によって得る場合の溶剤としては、特に限定されずトルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトンなどが挙げられる。重合温度は通常70~210℃、好ましくは75~200℃である。重合中の雰囲気は、窒素のような不活性ガスの存在下で行うか、溶剤の蒸気雰囲気下で行い、実質的に無酸素状態で行うことが好ましい。

【0041】(B1-1)の具体例としては下記のオリゴマーが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるも

のではない。

(1)

$C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート (50モル%)  
ポリプロピレングリコール (MW=1750) (EO)  
30モル付加物のモノアクリレート (25モル%)  
メタクリル酸メチル (25モル%)  
の共重合オリゴマー (SP値=8.82、フッ素含量=15重量%、MW=30,000)

(2)

$C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート (40モル%)  
ブタノール (PO) 20モル (EO) 12モル付加物の  
アクリレート (40モル%)  
メタクリル酸メチル (20モル%)  
の共重合オリゴマー (SP値=8.79、フッ素含量=14重量%、MW=18,600)

(3)

$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)C_2H_4OH$ の (EO) 5モル  
付加物のアクリレート (40モル%)  
メタノール (EO) 15モル付加物のアクリレート (30モル%)  
メタクリル酸メチル (30モル%)  
の共重合オリゴマー (SP値=9.09、フッ素含量=21重量%、MW=12,000)

(4)

$C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート (50モル%)  
ブタノール [(EO) 20モル (PO) 15モル] ラン  
ダム付加物のアクリレート (30モル%)  
メタクリル酸メチル (20モル%)  
の共重合ポリマー (SP値=8.82、フッ素含量=18重量%、MW=150,000)

【0042】重縮合によるオリゴマーまたはポリマー (B1-2) としては、分子内にエステル結合やアミド結合を有するものが挙げられる。エステル結合を有するものは、Rf基を有する一価アルコールとモノ、ジもしくはトリカルボン酸との重縮合；Rf基を有する一価カルボン酸と一価もしくは多価アルコールとの重縮合；Rf基を有する一価アルコール及び必要により他の一価もしくは多価アルコールとRf基を有するモノカルボン酸及び必要により他のモノ、ジもしくはトリカルボン酸との重縮合により得られる。

【0043】Rf基を有する一価アルコールとしては炭素数1~18のものであり、具体的には $C_2F_5CH_2OH$ 、 $C_4F_9CH_2CH_2OH$ 、 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ 、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)CH_2CH_2OH$ 、及び前記Rf基含有一価アルコールのアルキレンオキシド (炭素数2~4) 付加物 (付加モル数：1~20) が挙げられる。

【0044】その他の一価もしくは多価アルコールとしては、炭素数1~18の直鎖または分岐の一価アルコール (メタノール、エタノール、ブタノール、ラウリルア

ルコール、イソトリデシルアルコールなど)、炭素数2~20のアルキレングリコール (エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオールなど) およびそれらのアルキレンオキシド付加物；アルキレンエーテルグリコール類 (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、MW=200~1000のポリエチレングリコール、MW=200~1000のポリプロピレングリコール、MW=200~1000のポリテトラメチレングリコールなど)、三価のアルコール (グリセリン、トリメチロールプロパンなど) 四価のアルコール (ペンタエリスリトール、ソルビタンなど)、および6価以上のアルコール (ソルビトールなど)、脂環式ジオール (1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど) ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) など、およびこれらのアルキレンオキシド (EO、PO、BOなど) 1~50モル付加物があげられる。2種以上のアルキレンオキシドを付加する場合、付加様式はランダム付加でもブロック付加でもよい。

【0045】Rf基を有するモノカルボン酸としては炭素数1~18のものであり、具体的には $CF_3COOH$ 、 $C_3F_7COOH$ 、 $C_7F_{15}COOH$ 、 $C_8F_{17}COOH$ 、等が挙げられる。

【0046】その他のモノ、ジもしくはトリカルボン酸としては、炭素数1~18のモノカルボン酸 (酢酸、酪酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸など)；炭素数2~20の脂肪族ジカルボン酸 (マレイン酸、フマル酸、コハク酸、ドデセニルコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコン酸、グルタコン酸など)；炭素数6~20の脂環式ジカルボン酸 (シクロヘキサジカルボン酸、メチルメジック酸など)；炭素数6~20の芳香族ジカルボン酸 (フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸など)；及びこれらジカルボン酸の無水物や低級アルキル (メチル、ブチルなど炭素数1~4のもの) エステル、および無水トリメリット酸などが挙げられる。

【0047】カルボン酸類とアルコール類との比率は水酸基当量/カルボキシル基当量の比が、通常0.6~1.6、好ましくは0.7~1.5、さらに好ましくは0.8~1.4となるような比率であればよい。反応は通常、触媒の存在下150℃~300℃、好ましくは170~280℃程度の温度条件下で行われる。また反応は、常圧下、減圧下、もしくは加圧下で行うことができる。

【0048】上記触媒としては、通常、ポリエステル化に用いられる触媒、例えばスズ、チタン、アンチモン、



マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウムなどの金属；およびこれら金属含有化合物（ジブチルスズオキシサイド、オルソジブチルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモンなど）が挙げられる。

【0049】アミド結合を有するものは、Rf基を有するモノカルボン酸及び必要により他のモノ、ジもしくはトリカルボン酸と一価もしくは多価アミンとの重縮合により得られる。

【0050】Rf基を有するモノカルボン酸及びその他のモノ、ジもしくはトリカルボン酸は前記と同じものが挙げられる。

【0051】一価もしくは多価アミンとしては、炭素数1～12の脂肪族アルキルアミン（エチルアミン、プロピルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミンなど）、炭素数2～12のアルキレンジアミン（エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、ポリアルキレングリコール誘導ジアミン〔ポリエチレングリコール（MW＝400）のジアミノプロピルエーテル、〔ポリプロピレングリコール（MW＝1,750）

（EO）30モル付加物のジアミノプロピルエーテルなど〕があげられる。脂環式アミンとしては炭素数6～20のものであり、具体的にはシクロヘキシルアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンタンジアミン、4,4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン（水添メチレンジアニリン）等が挙げられる。芳香族アミンとしては炭素数6～20であり、具体的にはフェニルアミン、1,2-, 1,3-および1,4-フェニレンジアミン、2,4'-および4,4'-ジフェニルメタンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3,4-ジアミノフェニル）スルホン、2,6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリアミン、ナフチレンジアミン等が挙げられる。

【0052】カルボン酸類とアミン類との比率はアミノ基当量／カルボキシル基当量の比が、通常0.6～1.6、好ましくは0.7～1.5、さらに好ましくは0.8～1.4となるような比率であればよい。反応は通常、触媒の存在下140℃～250℃、好ましくは180～230℃程度の温度条件下で行われる。また反応は、常圧下、減圧下、もしくは加圧下で行うことができる。

【0053】（B1-2）の具体例としては下記のオリゴマーなどが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

(1)

$C_8F_{17}COOH$ （30モル％）

アジピン酸（30モル％）

トリメチロールプロパン（PO）10（EO）10モル付加物（40モル％）

のエステルオリゴマー（SP値＝9.18、フッ素含量＝15重量％、MW＝12,600）

(2)

無水トリメリット酸（24モル％）

アジピン酸（12モル％）

$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$ （29モル％）

ヘキシレングリコール（PO）10（EO）12モル付加物（35モル％）

のエステルオリゴマー（SP値＝9.11、フッ素含量＝15重量％、MW＝10,500）

(3)

$C_8F_{17}COOH$ （28モル％）

アジピン酸（33モル％）

トリメチロールプロパン（PO）10（EO）10モル付加物（28モル％）

オクチルアミン（11モル％）

のエステルアミドオリゴマー（SP値＝9.03、フッ素含量＝18重量％、MW＝9,200）

【0054】重付加によるオリゴマーまたはポリマー（B1-3）としては、ウレタン系のものが挙げられ、Rf基を有する一価アルコール及び必要により他の一価もしくは多価アルコールと一価もしくは多価イソシアネートとの重付加により得られる。

【0055】Rf基を有する一価アルコール及びその他の一価もしくは多価アルコールは前記と同じものが挙げられる。

【0056】一価もしくは多価イソシアネートとしては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用でき、炭素数4～20（NCOの炭素を除く）の芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネート、脂環式イソシアネートおよび芳香脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。芳香族イソシアネートの具体例としては、フェニルイソシアネート、1,3-および／または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および／または2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2,4'-および／または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。脂肪族イソシアネートの具体例としては、エチルイソシアネート、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシア

ナトメチルカブロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。脂環式イソシアネートの具体例としては、シクロヘキシルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナジイソシアネートなどが挙げられる。芳香脂肪族イソシアネートの具体例としては、ベンジルイソシアネート、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどが挙げられる。

【0057】イソシアネート類とアルコール類との比率は水酸基当量/イソシアネート基当量の比が、通常0.6~1.6、好ましくは0.7~1.5、さらに好ましくは0.8~1.4となるような比率であればよい。反応温度はポリウレタン化反応に通常採用される温度と同じで良く、溶媒を使用する場合は通常20~100℃、無溶媒の場合は通常20~220℃、好ましくは50~200℃である。反応を促進させるため、必要によりポリウレタン反応に通常使用される触媒[たとえばアミン系触媒(トリエチルアミン、N-エチルモルホリン、トリエチレンジアミンなど)、錫系触媒(トリメチルチンラウレート、ジブチルチンジラウレートなど)]を使用することができる。

【0058】(B1-3)の具体例としては下記のオリゴマーなどが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

(1)

$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$  (27モル%)

4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート (27モル%)

ブタノール(PO) 20モル(EO) 12モル付加物 (27モル%)

ポリエチレングリコール(MW=600) (19モル%)

のウレタンオリゴマー(SP値=9.26、フッ素含量=11重量%、MW=9,000)

(2)

$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$  (22モル%)

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) (44モル%)

ヘキシレングリコール(PO) 10モル(EO) 12モル付加物 (34モル%)

のウレタンオリゴマー(SP値=9.60、フッ素含量

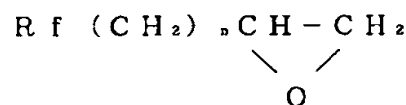
=12重量%、MW=5,600)

【0059】開環重合によるエーテルオリゴマーまたはポリマー(B1-4)は、Rf基を有する一価もしくは多価アルコールにRf基を有するおよび/もしくは有しないエポキシ化合物を開環付加重合させる：Rf基を有しない一価もしくは多価アルコールにRf基を有するエポキシ化合物および必要によりRf基を有しないエポキシ化合物を開環付加重合させることにより得られる。

【0060】Rf基を有する一価もしくは多価アルコール及びRf基を有しない一価もしくは多価アルコールは前記と同じものが挙げられる。

【0061】Rf基を有するエポキシ化合物としては式【0062】

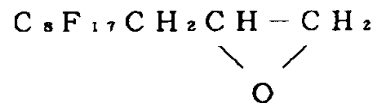
【化5】



【0063】で示される化合物、例えばヘキサフルオロプロピレンオキシド、

【0064】

【化6】



【0065】が挙げられる。

【0066】Rf基を有しないエポキシ化合物としてはエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシド(BO)が挙げられる。

【0067】アルコールへのエポキシ化合物の付加は、通常の方法で行うことができ、無触媒または触媒(アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒)の存在下に常圧または加圧下に1段階または多段階で行なわれる。2種以上のエポキシドを付加する場合にその付加様式はランダム付加でもブロック付加でもよい。またエポキシドの付加モル数は5~200モルが好ましい。

【0068】(B1-4)の具体例としては下記のオリゴマーなどが挙げられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

(1)

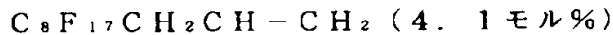
ポリプロピレングリコール(MW=1,200) (1.4モル%)

EO (52.8モル%)

PO (41.7モル%)

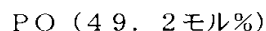
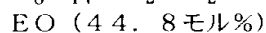
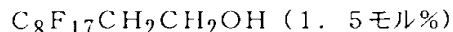
【0069】

【化7】



【0070】の開環重合物（SP値＝8.62、フッ素含量＝16重量%、MW＝6,000）

(2)



【0071】

【化8】



【0072】の開環重合物（SP値＝8.39、フッ素含量＝25重量%、MW＝5,100）

【0073】本発明において（B1）の含量は特に限定はないが、本発明の目的からは0.001～0.1重量%が好ましく、さらに好ましくは0.004～0.08重量%である。

【0074】本発明油剤において、その他の界面活性剤（B2）としては、乳化剤（高級アルコールEO付加物、高級脂肪酸EO付加物などのノニオン活性剤）、静電気防止剤（アニオン活性剤、カチオン活性剤、両性活性剤など）が挙げられ、（B）の含量は油剤全体の合計重量に対して20重量%以下が好ましく、さらに好ましくは15重量%以下、特に好ましくは0.001～12重量%である。本発明の合成繊維用紡糸油剤には本発明の目的から逸脱しないかぎり任意の成分が使用可能である。任意の成分としては（A）以外の潤滑剤（例えば、鉱物油、脂肪酸エステル油など）、極圧添加剤、防錆剤、酸化防止剤、およびその他の機能添加剤などを含有することができ、これらの種類について特に限定はない。任意の成分の含量は油剤の合計重量に対して、20重量%以下が好ましい。

<ベースオイル（1）>

ブタノール（EO/PO）ランダム付加物 60部

（EO/PO＝50/50、重量平均分子量：1800）

ラウリルアルコール（PO）（EO）ブロック付加物 20部

（EO/PO＝40/60、重量平均分子量：1400）

プロピレングリコール（EO/PO）ランダム付加物 10部

（EO/PO＝50/50、重量平均分子量：6000）

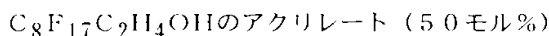
ラウリン酸EO10モル付加物 10部

ベースオイルの平均SP値（\*）＝9.20

\* 平均SP値＝Σ（各成分のSP値×重量比率）

【0081】<界面活性剤>

（a）



【0075】本発明の合成繊維用紡糸油剤は熱可塑性合成繊維の溶融紡糸工程において、水溶液または水系エマルジョンとして、紡出直後の糸条に給油される。水溶液または水系エマルジョンの濃度は0.5～20重量%の範囲の任意の濃度の選択が可能である。好ましくは5.0～15.0重量%である。

【0076】水溶液の給油方法については特に限定はなく、ノズルを介した計量給油、ローラー給油、およびこれらの組み合わせなどいずれでもよい。油剤の付着量は繊維に対して純分で0.1～1.5重量%、好ましくは0.2～0.6重量%である。

【0077】適用される繊維としてはポリエステル、ポリアミドおよびポリプロピレンなどの熱可塑性合成繊維があげられ、特に仮燃加工に供されるポリエステル長繊維やナイロン長繊維用の紡糸油剤として好適である。本発明の紡糸油剤は上記熱可塑性繊維の紡糸工程において給油処理され、その後、仮燃加工が行われるという方法に用いられる。

【0078】

【実施例】以下、実施例等により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。以下において、部および%は特に断らない限りそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0079】下記のポリエーテル系潤滑剤（A）からなるベースオイル（1）および界面活性剤（B）を用いて、表1および表2に示す割合で本発明の油剤1～14および比較油剤1～10を調合し、下記の評価を行った。

① 100℃における表面張力

② 25℃における表面張力

③ 500℃における加熱残渣率

④ 220℃の傾斜金属板上での油剤拡張幅

⑤ 220℃の傾斜金属板上でのタール発生程度

⑥ 加熱残渣の水洗除去性

これらの結果を表3、表4に示す。

【0080】

ポリプロピレングリコール（MW＝1,750）（E）  
（O）30モル付加物のモノアクリレート（25モル%）  
メタクリル酸メチル（25モル%）

の共重合オリゴマー (SP値=8.82、フッ素含量=15重量%、MW=30,000)

(b)

$C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート (40モル%)  
ブタノール (PO) 20モル (EO) 12モル付加物の  
アクリレート (40モル%)

メタクリル酸メチル (20モル%)

の共重合オリゴマー (SP値=8.79、フッ素含量=14重量%、MW=18,600)

(c)

$C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)C_2H_4OH$ の (EO) 5モル  
付加物のアクリレート (40モル%)

メタノール (EO) 15モル付加物のアクリレート (30モル%)

メタクリル酸メチル (30モル%)

の共重合オリゴマー (SP値=9.09、フッ素含量=21重量%、MW=12,000)

【0082】 (d)

$C_8F_{17}COOH$  (30モル%)

アジピン酸 (30モル%)

トリメチロールプロパン (PO) 10モル (EO) 10  
モル付加物 (40モル%)

のエステルオリゴマー (SP値=9.19、フッ素含量=15重量%、MW=12,600)

(e)

$C_8F_{17}CH_2CH_2OH$  (27モル%)

4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート  
(27モル%)

ブタノール (PO) 20モル (EO) 12モル付加物  
(27モル%)

ポリエチレングリコール (MW=600) (19モル%)

のウレタンオリゴマー (SP値=9.26、フッ素含量=11重量%、MW=9,000)

(f)

ポリプロピレングリコール (MW=1,200) (1.4モル%)

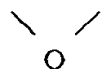
EO (52.8モル%)

PO (41.7モル%)

【0083】

【化9】

$C_8F_{17}CH_2CH-CH_2$  (4.1モル%)



【0084】の開環重合物 (SP値=8.62、フッ素含量=16重量%、MW=6,000)

(g)

$C_8F_{17}C_2H_4OH$ のアクリレート (50モル%)

ブタノール [(EO) 20モル (PO) 15モル] ラン  
ダム付加物のアクリレート (30モル%)

メタクリル酸メチル (20モル%)

の共重合ポリマー (SP値=8.82、フッ素含量=18重量%、MW=150,000)

(h)

ブタノール (8.7モル%)

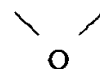
EO (43.5モル%)

PO (34.8モル%)

【0085】

【化10】

$C_8F_{17}CH_2CH-CH_2$  (13モル%)



【0086】ランダム付加物 (SP値=8.09、フッ  
素含量=38重量%、MW=1,278)

(i)

パーフルオロオクチルスルホネートK (SP値=7.17、フッ素含量=60重量%、MW=538)

(j)

N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-アミノプロ  
ピルエタノール (EO) 10モル付加物

(SP値=9.64、フッ素含量=32重量%、MW=1,025)

(k)

N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-アミノプロ  
ピルエタノール (EO) 20モル付加物

(SP値=9.54、フッ素含量=22重量%、MW=1,465)

【0087】 (1)

ポリアルキレングリコール変性ポリジメチルシロキサン  
(SP値=9.06、MW=15,000)

(m)

炭素数14~16アルカンスルホネートNa (SP値=8.70、MW=314)

(n)

イソステアリルアルコール (EO) 5モル付加物のホス  
フェートK (SP値=8.90、MW=872)

(o)

オクチルトリメチルアンモニウムオクチルホスフェート  
(SP値=8.35、MW=382)

(p)

トリエチルメチルアンモニウムフタレート (SP値=8.45、MW=397)

【0088】

【表1】

	本発明の油剤													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ベースオイル (1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤 (a)	0.05								0.08	0.005				
" (b)		0.05												
" (c)			0.06											
" (d)				0.05										
" (e)					0.05									
" (f)						0.05								
" (g)							0.05				0.02	0.02	0.02	0.02
" (h)								0.05						
" (i)											0.02			
" (j)												0.02		
" (k)													0.02	
" (l)														0.02
" (m)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
" (n)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
" (o)											0.2	0.2		
" (p)													0.2	0.2

【0089】

【表2】

	比較油剤									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ベースオイル (1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
界面活性剤 (a)										
" (b)										
" (c)										
" (d)										
" (e)										
" (f)										
" (g)										
" (h)										
" (i)	2	1	0.5							
" (j)				1	0.1					
" (k)						1	0.1			
" (l)								5	0.1	
" (m)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
" (n)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
" (o)										
" (p)										

【0090】〔評価方法〕

判定基準 ◎：タール発生なし

① 100℃における表面張力

○：僅かにタール発生

② 25℃における表面張力

△：タール発生やや多い

③ 500℃における加熱残渣率

×：タール発生多い

④ 220℃の傾斜金属板上での油剤拡張幅

⑤ 加熱残渣の水洗除去性

：上記に記載の通り

上記傾斜金属板上でのタール発生の程度を評価の後、金属板を25℃の流水で5分間洗浄し、加熱残渣の除去の程度を評価判定する。

⑤ 220℃の傾斜金属板上でのタール発生の程度

：前記油剤拡張幅の評価において、試料油剤の滴下を3時間継続し、金属板上のタールの発生の程度を評価判定する。

判定基準 ◎：加熱残渣が完全に除去される

○：加熱残渣の3/4以上が除去される

△：加熱残渣の1/2～3/4が除去される

×：加熱残渣の1/2以上が除去されない

【0091】

【表3】

本発明の油剤		比較油剤													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
表面張力 (100℃)	[mN/m]	17.4	17.5	17.6	17.8	17.9	18.0	17.5	17.7	18.2	17.8	17.9	17.9	17.8	17.8
表面張力 (25℃)	[mN/m]	27.5	27.5	27.5	27.2	27.3	27.2	27.8	27.3	28.9	27.8	27.9	27.9	27.9	27.8
加熱残渣率 (500℃)	[%]	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.12	0.12	0.12	0.12
220℃傾斜金属板での油剤拡張幅	[mm]	4	5	7	8	8	8	5	7	4	9	8	10	10	10
220℃傾斜金属板でのタール発生	程度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
220℃傾斜金属板でのタール発生	程度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
加熱残渣の水洗除去性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
25℃と100℃の表面張力差	[mN/m]	10.1	10.0	10.0	9.5	9.6	9.7	10.5	8.7	10.4	9.9	10.0	10.0	9.9	10.0

【0092】

【表4】

比較油剤		比較油剤													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
表面張力 (100℃)	[mN/m]	21.2	22.1	22.6	21.6	22.6	21.5	22.8	18.0	22.4	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2
表面張力 (25℃)	[mN/m]	23.5	25.2	26.6	23.3	26.8	23.5	27.2	20.8	26.2	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5
加熱残渣率 (500℃)	[%]	0.32	0.24	0.21	0.14	0.14	0.14	0.16	1.28	0.34	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
220℃傾斜金属板での油剤拡張幅	[mm]	11	17	16	15	18	12	18	6	18	26	26	26	26	26
220℃傾斜金属板でのタール発生	程度	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
加熱残渣の水洗除去性		△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
25℃と100℃の表面張力差	[mN/m]	2.3	3.1	4.0	1.7	4.2	2.0	4.4	2.8	3.8	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3

【0093】表3、表4より本発明の油剤が、100℃における表面張力が低いこと、500℃での加熱残渣率が低いこと、220℃の傾斜金属板上での油剤拡張幅が狭く、タール発生が著しく抑制されること、さらに加熱残渣が水洗除去されやすいことが明かである。

【0094】巻取り速度3、200m/分でポリエステルを溶解紡糸し、230デニール/36フィラメントのPOYを巻き取った。この際、本発明の油剤1、2、13、14および比較油剤1、4、8、10の10%エマルジョンを純分付着量が0.3%になるようにノズル給油した。これらのPOYを用い、ポリウレタンディスク

による3軸外接フリクション方式、熱板温度220℃、  
加工速度800m/分で延伸仮燃加工を行なった。加工  
開始後1ヶ月経過時点での熱板上のタールの発生状態お

よび糸切れ率を表5に示す

【0095】

【表5】

	熱板上のタール発生状態	糸切れ率 [%]
本発明油剤 1	殆どなし	0.1
本発明油剤 2	殆どなし	0.2
本発明油剤 13	糸道周辺に僅かに発生	0.4
本発明油剤 14	糸道周辺に僅かに発生	0.5
比較油剤 1	糸道周辺に少し発生	1.8
比較油剤 4	糸道周辺にやや多く発生	2.8
比較油剤 8	糸道周辺に少し発生	1.2
比較油剤 10	糸道周辺に大量に発生	> 5

【0096】また、巻取り速度2,700m/分でポリ  
エステルを溶融紡糸し、270デニール/36フィラメ  
ントのPOYを巻き取った。この際、本発明の油剤1、  
2、13、14および比較油剤1、4、8、10の10  
%エマルジョンを純分付着量が0.3%になるようにノ  
ズル給油した。これらのPOYを用い、ポリウレタンデ  
ィスクによる3軸外接フリクション方式、輻射熱式高温

ヒーター温度（上段温度500℃、下段温度450℃）  
加工速度1100m/分で延伸仮燃加工を行なった。加  
工開始後3ヶ月経過時点でのヒーター内のガイドに付着  
しているスカムの程度および糸切れ率を表6に示す。

【0097】

【表6】

	ヒーター内のスカム付着	糸切れ率 [%]
本発明油剤 1	殆どなし	0.2
本発明油剤 2	殆どなし	0.4
本発明油剤 13	殆どなし	0.5
本発明油剤 14	殆どなし	0.6
比較油剤 1	ややあり	2.5
比較油剤 4	僅かにあり	2.1
比較油剤 8	多い	> 5
比較油剤 10	僅かにあり	2.6

【0098】表5、表6より本発明の油剤が熱板接触加  
熱式の仮燃加工においても、輻射熱式高温ヒーターによ  
る仮燃加工においても優れた耐熱性を有し、長期間糸切  
れが少ない安定した操業が可能であることが明らかであ  
る。

【0099】

【発明の効果】本発明の合成繊維用紡糸油剤で生産され

たPOYは、従来から行なわれている熱板接触加熱式に  
よる仮燃加工および輻射熱式高温ヒーターによる非接触  
加熱方式の仮燃加工の何れにおいても、長期間安定な操  
業が可能になり、ヒーター掃除周期が大幅に延長され  
る。またヒーターの清掃も容易であり、DTY生産性お  
よび作業性を大幅に改善することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年12月6日（1999.12.6）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテル系潤滑剤（A）と界面活性  
剤（B）からなり、（B）が、パーフルオロアルキル基  
を有するモノマーを必須構成単位とし、重縮合（B1-  
2）、重付加（B1-3）及びパーフルオロアルキル基  
を有するエポキシ化合物の開環重合（B1-4）から選  
ばれる重合形式によって重合させて得られ100℃にお

ける表面張力を22mN/m以下にするオリゴマーまた  
はポリマーである界面活性剤（B1）からなる、100  
℃における表面張力（T：mN/m）と500℃におけ  
る加熱残渣率（Re：重量%）が式（1）～（3）で規  
定される合成繊維用紡糸油剤。

$$Re \leq 5, 5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

【請求項2】 ポリエーテル系潤滑剤（A）と界面活性  
剤（B）からなり、（B）が、下記一般式（7）で表わ  
される化合物（b1）および下記一般式（8）で表され  
る化合物（b2）を必須構成単位とし100℃における  
表面張力を22mN/m以下にするビニル系オリゴマー  
またはポリマーである界面活性剤（B1）からなる、1

0 0℃における表面張力 (T : mN/m) と5 0 0℃における加熱残渣率 (Re : 重量%) が式 (1) ~ (3) で規定される合成繊維用紡糸油剤。

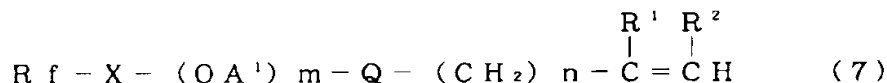
$$Re \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

一般式

【化1】



Rf : 炭素数3~18のパーフルオロアルキル基

A<sup>1</sup> : 炭素数2~4のアルキレン基

m : 0または1~20の整数

n : 0または1の整数

R<sup>1</sup> : 水素原子またはメチル基

R<sup>2</sup> : 水素原子またはメチル基

X : -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>- 又は -CONR<sup>4</sup>-A<sup>2</sup>-

q : 0または1~4の整数

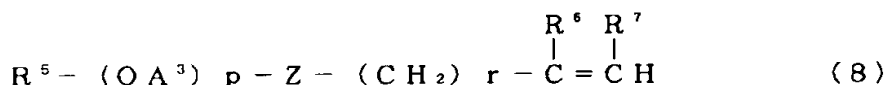
A<sup>2</sup> : 炭素数1~8のアルキレン基

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> : 水素原子または炭素数1~8のアルキル基

Q : -O- 又は -NHCO-

一般式

【化2】



R<sup>5</sup> : 水素原子または炭素数1~12のアルキル基  
もしくはアシル基

A<sup>3</sup> : 炭素数2~4のアルキレン基

p : 1~200の整数

Z : -OCO-, -O- 又は -NHCO-

r : 0または1~12の整数

R<sup>6</sup> : 水素原子またはメチル基

R<sup>7</sup> : 水素原子またはメチル基

【請求項3】 ポリエーテル系潤滑剤 (A) と界面活性剤 (B) からなり、(B) が、下記一般式 (7) で表わされる化合物 (b1) および下記一般式 (8) で表わされる化合物 (b2) を必須構成単位とし100℃における

表面張力を22mN/m以下にするビニル系オリゴマーまたはポリマーである界面活性剤 (B1) からなり、100℃における表面張力 (T : mN/m) と500℃における加熱残渣率 (Re : 重量%) が式 (1) ~ (3) で規定される合成繊維用紡糸油剤。

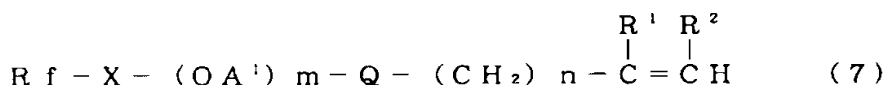
$$Re \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

一般式

【化3】



Rf : 炭素数3~18のパーフルオロアルキル基

A<sup>1</sup> : 炭素数2~4のアルキレン基

m : 0または1~20の整数

n : 0または1の整数

R<sup>1</sup> : 水素原子またはメチル基

R<sup>2</sup> : 水素原子またはメチル基

X : -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR<sup>3</sup>-A<sup>2</sup>- 又は -CONR<sup>4</sup>-A<sup>2</sup>-

q : 0または1~4の整数

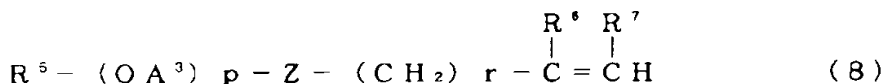
A<sup>2</sup> : 炭素数1~8のアルキレン基

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> : 水素原子または炭素数1~8のアルキル基

Q : -OCO-, -O- 又は -NHCO-

一般式

【化4】



R<sup>5</sup> : 水素原子または炭素数1~12のアルキル基  
もしくはアシル基

A<sup>3</sup> : 炭素数2~4のアルキレン基

p : 1~200の整数

Z : -O- 又は -NHCO-

r : 0または1~12の整数

R<sup>6</sup> : 水素原子またはメチル基

R<sup>7</sup> : 水素原子またはメチル基

【請求項4】 (A) のSP値と (B1) のSP値の差が2.5以内である請求項1~3のいずれか記載の合成



繊維用紡糸油剤。

【請求項5】 25℃の表面張力と100℃の表面張力の差が7mN/m以上である請求項1～4のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項6】 傾斜角50度、温度220℃の傾斜金属板上での油剤拡展幅が10mm以下である請求項1～5のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項7】 (B1)中のフッ素含量が5～40重量%である請求項1～6のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項8】 (B1)のポリオキシアルキレン鎖部分の重量割合が30～90重量%である請求項2～7のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項9】 (B1)が側鎖にパーフルオロアルキル基を有する化合物である請求項1記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項10】 (B1)が重量平均分子量5000～500000のオリゴマーまたはポリマーである請求項1～9のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項11】 一般式(8)において、pが2～20の整数であり、ポリオキシアルキレン鎖 $-(OA^3)_p-$ がオキシエチレン基およびオキシプロピレン基からなる請求項2～10のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項12】 (b2)の重量平均分子量が300～8,000である請求項2～11のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項13】 (B1)が構成単位として(b1)を10～70モル%、(b2)を10～50モル%含有するものである請求項2～12のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項14】 (B1)の含量が油剤全体の合計重量に対して、0.001～0.1重量%である請求項1～13のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項15】 (B)がさらに界面活性剤(B2)を含有する請求項1～14のいずれか記載の合成繊維用油剤。

【請求項16】 POY-DTY用である請求項1～15のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤。

【請求項17】 請求項1～16のいずれか記載の合成繊維用紡糸油剤を熱可塑性合成繊維に適用し、仮燃加工を行う熱可塑性合成繊維の処理方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】すなわち本発明の合成繊維用紡糸油剤の特徴は、ポリエーテル系潤滑剤(A)と界面活性剤(B)からなり、(B)が、パーフルオロアルキル基を有するモノマーを必須構成単位とし、重縮合(B1-2)、重付加(B1-3)及びパーフルオロアルキル基を有するエポキシ化合物の開環重合(B1-4)から選ばれる重合同形式によって重合させて得られ100℃における表面張力を22mN/m以下にするオリゴマーまたはポリマーである界面活性剤(B1)からなる、100℃における表面張力(T:mN/m)と500℃における加熱残渣率(Re:重量%)が式(1)～(3)で規定される点である。

$$Re \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

また、ポリエーテル系潤滑剤(A)と界面活性剤(B)からなり、(B)が、下記一般式(7)で表わされる化合物(b1)および下記一般式(8)で表される化合物(b2)を必須構成単位とし100℃における表面張力を22mN/m以下にするビニル系オリゴマーまたはポリマーである界面活性剤(B1)からなる、100℃における表面張力(T:mN/m)と500℃における加熱残渣率(Re:重量%)が式(1)～(3)で規定される点である。

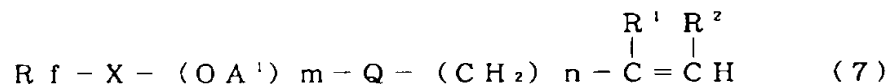
$$Re \leq 5.5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

一般式

【化5】



Rf: 炭素数3～18のパーフルオロアルキル基

A<sup>1</sup>: 炭素数2～4のアルキレン基

m: 0または1～20の整数

n: 0または1の整数

R<sup>1</sup>: 水素原子またはメチル基

R<sup>2</sup>: 水素原子またはメチル基

X:  $-(CH_2)_q-$ 、 $-SO_2NR^3-A^2-$  又は  $-CONR^4-A^2-$

q: 0または1～4の整数

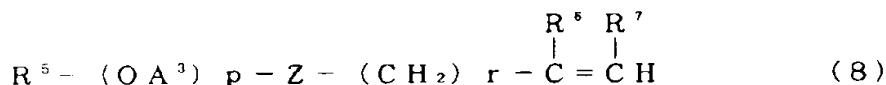
A<sup>2</sup>: 炭素数1～8のアルキレン基

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>: 水素原子または炭素数1～8のアルキル基

Q:  $-O-$  又は  $-NHCO-$

一般式

【化6】



$R^5$  : 水素原子または炭素数1～12のアルキル基  
もしくはアシル基

$A^3$  : 炭素数2～4のアルキレン基

$p$  : 1～200の整数

$Z$  :  $-OCO-$ 、 $-O-$  又は  $-NHCO-$

$r$  : 0または1～12の整数

$R^6$  : 水素原子またはメチル基

$R^7$  : 水素原子またはメチル基

また、ポリエーテル系潤滑剤(A)と界面活性剤(B)からなり、(B)が、下記一般式(7)で表わされる化合物(b1)および下記一般式(8)で表される化合物(b2)を必須構成単位とし100℃における表面張力

を22mN/m以下にするビニル系オリゴマーまたはポリマーである界面活性剤(B1)からなる、100℃における表面張力( $T$ :mN/m)と500℃における加熱残渣率( $Re$ :重量%)が式(1)～(3)で規定される点である。

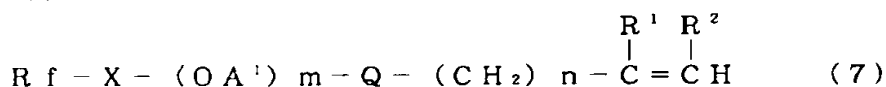
$$Re \leq 5, 5 - 0.25T \quad (1)$$

$$10 \leq T \leq 22 \quad (2)$$

$$0 \leq Re \leq 1 \quad (3)$$

一般式

【化7】



$Rf$  : 炭素数3～18のパーフルオロアルキル基

$A^1$  : 炭素数2～4のアルキレン基

$m$  : 0または1～20の整数

$n$  : 0または1の整数

$R^1$  : 水素原子またはメチル基

$R^2$  : 水素原子またはメチル基

$X$  :  $-(CH_2)_q-$ 、 $-SO_2NR^3-A^2-$  又は  $-CONR^4-A^2-$

$q$  : 0または1～4の整数

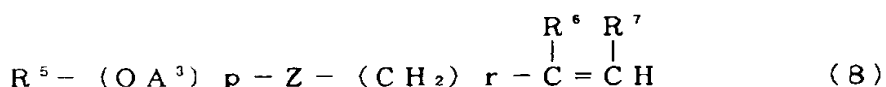
$A^2$  : 炭素数1～8のアルキレン基

$R^3$ 、 $R^4$  : 水素原子または炭素数1～8のアルキル基

$Q$  :  $-OCO-$ 、 $-O-$  又は  $-NHCO-$

一般式

【化8】



$R^5$  : 水素原子または炭素数1～12のアルキル基  
もしくはアシル基

$A^3$  : 炭素数2～4のアルキレン基

$p$  : 1～200の整数

$Z$  :  $-O-$  又は  $-NHCO-$

$r$  : 0または1～12の整数

$R^6$  : 水素原子またはメチル基

$R^7$  : 水素原子またはメチル基

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正内容】

【0059】 $Rf$ 基を有するエポキシ化合物の開環重合によるエーテルオリゴマーまたはポリマー(B1-4)は、 $Rf$ 基を有する一価もしくは多価アルコールに $Rf$ 基を有するエポキシ化合物または、 $Rf$ 基を有するエポキシ化合物および $Rf$ 基を有しないエポキシ化合物を開環付加重合させる： $Rf$ 基を有しない一価もしくは多価アルコールに $Rf$ 基を有するエポキシ化合物および必要により $Rf$ 基を有しないエポキシ化合物を開環付加重合させることにより得られる。